PCT WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 6 : C07F 9/00

A2

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: **WO 99/28326**

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 10. Juni 1999 (10.06.99)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP98/07363

(22) Internationales Anmeldedatum: 17. November 1998 (17.11.98)

(30) Prioritätsdaten:

197 52 736.1	28. November 1997 (28.11.97)	DE
198 51 730.0	10. November 1998 (10.11.98)	DE

(81) Bestimmungsstaaten: AU, BR, CA, CN, JP, KR, MX, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

Veröffentlicht
Ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts.

(71) Anmelder: CLARIANT GMBH [DE/DE]; Brüningstrasse 50, D–65929 Frankfurt am Main (DE).

(72) Erfinder: WEFERLING, Norbert; Schaesbergstrasse 13, D–50354 Hürth (DE). STELZER, Othmar; Auf der Kante 67, D–42349 Wuppertal (DE). KOLBE, Günter; Poststrasse 33, D–50169 Kerpen (DE).

(54) Title: METHOD FOR ALKYLATING ELEMENTAL PHOSPHOR

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR ALKYLIERUNG VON ELEMENTAREM PHOSPHOR

(57) Abstract

The invention relates to a method for producing alkali and/or alkaline–earth salts of alkylphosphonous acids and dialkylphosphinic acids from elemental yellow phosphor and alkyl halides, characterised in that the reaction takes place in the presence of aqueous alkali or alkaline–earth hydroxide or mixtures thereof. The invention also relates to the use of the compounds obtained according to the inventive method for producing flameproofing agents, extracting agents and plant protection agents.

(57) Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Alkali– und/oder Erdalkalisalzen von Alkylphosphonigen Säuren und Dialkylphosphinsäuren aus elementarem gelbem Phosphor und Alkylhalogeniden, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktion in Gegenwart von wäßrigem Alkali– oder Erdalkalihydroxid oder Gemischen davon erfolgt. Die Erfindung betrifft ebenfalls die Verwendung der nach dem erfindungsgemässen Verfahren hergestellten Verbindungen zur Herstellung von Flammschutzmitteln, Extraktions– und Pflanzenschutzmitteln.

BNSDOCID: <WO 9928326A2_I_>

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

[redacted]erung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem

[redacted]lik

ES	Spanien	**LS**	Lesotho	**SI**	Slowenien
FI	Finnland	**LT**	Litauen	**SK**	Slowakei
FR	Frankreich	**LU**	Luxemburg	**SN**	Senegal
GA	Gabun	**LV**	Lettland	**SZ**	Swasiland
GB	Vereinigtes Königreich	**MC**	Monaco	**TD**	Tschad
GE	Georgien	**MD**	Republik Moldau	**TG**	Togo
GH	Ghana	**MG**	Madagaskar	**TJ**	Tadschikistan
GN	Guinea	**MK**	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	**TM**	Turkmenistan
GR	Griechenland			**TR**	Türkei
HU	Ungarn	**ML**	Mali	**TT**	Trinidad und Tobago
IE	Irland	**MN**	Mongolei	**UA**	Ukraine
IL	Israel	**MR**	Mauretanien	**UG**	Uganda
IS	Island	**MW**	Malawi	**US**	Vereinigte Staaten von Amerika
IT	Italien	**MX**	Mexiko		
JP	Japan	**NE**	Niger	**UZ**	Usbekistan
KE	Kenia	**NL**	Niederlande	**VN**	Vietnam
KG	Kirgisistan	**NO**	Norwegen	**YU**	Jugoslawien
KP	Demokratische Volksrepublik Korea	**NZ**	Neuseeland	**ZW**	Zimbabwe
		PL	Polen		
KR	Republik Korea	**PT**	Portugal		
KZ	Kasachstan	**RO**	Rumänien		
LC	St. Lucia	**RU**	Russische Föderation		
LI	Liechtenstein	**SD**	Sudan		
LK	Sri Lanka	**SE**	Schweden		
LR	Liberia	**SG**	Singapur		

Verfahren zur Alkylierung von elementarem Phosphor

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Alkali- und/oder Erdalkalisalzen von Alkylphosphonigen Säuren und Dialkylphosphinsäuren aus elementarem gelbem Phosphor und Alkylhalogeniden.

Organische Phosphorverbindungen gewinnen zunehmend an technischer Bedeutung. Sie werden hauptsächlich zur Herstellung von Herbiziden oder als Herbizid selbst, als Extraktionsmittel und als Flammschutzmittel eingesetzt. Als Ausgangsmaterialien werden bevorzugt PH_3 und Phosphorhalogenide verwendet, die ihrerseits wiederum aus gelbem Phosphor hergestellt werden müssen.

Bisher sind nur wenige Verfahren bekannt, mit denen sich organische Phosphor- verbindungen mit mehr als einer Phosphor-Kohlenstoff-Bindung aus einfachen Ausgangsmaterialien herstellen lassen.

Die Umsetzung von rotem Phosphor im superbasischen Medium Dimethylsulfoxid/-Kaliumhydroxid (DMSO/KOH) mit Acetylenen oder Olefinen als Alkylierungsmittel (Trofimov et al., Phosphorus, Sulfur and Silicon 55, 271 ,1991) liefert bevorzugt Triorganylphosphane und -oxide.

Die Alkylierung von rotem Phosphor mit Acrylnitril führt unter den vorgenannten Bedingungen bei Ultrabeschallung des Reaktionsgemisches vorwiegend zu sekundärem Phosphanoxid. Wird 1,1-Diphenylethylen eingesetzt, erhält man dabei tert. Phosphanoxid (30%), sek. Phosphanoxid (10 %) und Phosphinsäure (35 %) [D. Semenzin et al., Tetrahedron Letters 35, 3297, 1994].

BNSDOCID: <WO__9928326A2_I_>

Auch ist versucht worden (Trofimov et al., Main Group Chem. News 4, 18, 1996, Phosphorus, Sulfur and Silicon, 109/110, 601, 1996), elementaren Phosphor in seiner roten Modifikation mit Alkylhalogeniden in Anwesenheit von Kaliumhydroxid, Wasser, Dioxan und einem Phasen-Transfer-Katalysator umzusetzen. Als Hauptprodukt wurden tert. Phosphanoxide gefunden (bis zu 75 % bei Benzylbromid, etwa 60 - 65 % bei Butylbromid). Als Nebenprodukte werden sek. Phosphanoxide und Phosphinsäureester mit 19 % bzw. 6 % erhalten, erstere aber nur in Anwesenheit von Zinkpulver als reduzierendem Agens.

Die vorgenannten Verfahren weisen jedoch den Nachteil auf, daß zunächst erst einmal der rote Phosphor oder aber Phosphororganische Zwischenprodukte hergestellt werden müssen. Diese Verfahren sind technisch sehr aufwendig und somit auch nicht wirtschaftlich, die erzeugten Produkte müssen oft mühsam nachgereinigt werden. Gerade die gezielte Herstellung bestimmter Verbindungen in hoher Ausbeute ist oftmals besonders schwierig.

Wesentlich günstiger wäre daher eine Synthese, die *direkt* von elementarem gelbem Phosphor ausgeht und unter Verwendung weiterer, technisch leicht verfügbarer Einsatzstoffe auf einfache Art und Weise zu den gewünschten Alkali- oder Erdalkalisalzen von Alkylphosphonigen Säuren und Dialkylphosphinsäuren führen würde.

Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung von Alkali- und/oder Erdalkalisalzen von Alkylphosphonigen Säuren und Dialkylphosphinsäuren zur Verfügung zu stellen, das die vorgenannten Nachteile vermeidet und mit dem sich die gewünschten Endprodukte in den entsprechenden Mengenverhältnissen problemlos herstellen lassen.

Diese Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren der eingangs beschriebenen Art, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktion in Gegenwart von wäßrigem Alkali- oder Erdalkalihydroxid oder Gemischen davon erfolgt.

Bevorzugt wird die Reaktion in einem Zwei-Phasen-System aus wäßrigem Alkali- oder Erdalkalihydroxid oder Gemischen davon und einem organischen Lösungsmittel durchgeführt.

BNSDOCID: <WO___9928326A2_I_>

Bevorzugt werden als Alkylhalogenide Methylchlorid oder Methylbromid eingesetzt.

Bevorzugt werden als organische Lösungsmittel geradkettige oder verzweigte Alkane, alkylsubstituierte aromatische Lösungsmittel, mit Wasser nicht oder nur teilweise mischbare Alkohole oder Ether, allein oder in Kombination miteinander, verwendet.

Besonders bevorzugt wird als organisches Lösungsmittel Toluol, allein oder in Kombination mit Alkoholen, verwendet.

Bevorzugt wird die Reaktion in Anwesenheit eines Phasen-Transfer-Katalysators durchgeführt.

Bevorzugt handelt es sich bei dem Phasen-Transfer-Katalysator um Tetraalkylphosphoniumhalogenide, Triphenylalkylphosphoniumhalogenide oder Tetraorganylammoniumhalogenide.

Bevorzugt beträgt die Temperatur bei der Reaktion -20 bis +60 °C.

Besonders bevorzugt beträgt die Temperatur 0 bis 30 °C.

Bevorzugt wird die Reaktion unter einem Druck von 0 bis 10 bar durchgeführt.

Bevorzugt wird das erfindungsgemäße Verfahren so ausgeführt, daß man den gelben Phosphor in einem Lösungsmittel oder einem Lösungsmittelgemisch suspendiert und dann mit Alkylhalogenid und einer Verbindung der Formel MOH oder $M'(OH)_2$ oder Gemischen davon, in denen M ein Alkalimetall und M' ein Erdalkalimetall bedeutet, umsetzt.

Bevorzugt werden der gelbe Phosphor und das Alkylhalogenid im molaren Verhältnis von 1:1 bis 1:3 miteinander umgesetzt, wobei das molare Verhältnis von gelbem Phosphor zur Verbindung der Formel MOH oder $M'(OH)_2$ 1:1 bis 1:5 beträgt.

Bevorzugt wird das nach der Umsetzung erhaltene Zwei-Phasen-System separiert und als wäßrige Phase weiterverarbeitet.

BNSDOCID: <WO___9928326A2_I_>

Die Erfindung betrifft auch die Verwendung der erfindungsgemäß hergestellten Alkali- und/oder Erdalkalisalze von Alkylphosphonigen Säuren und Dialkylphosphinsäuren zur Herstellung von Flammschutzmitteln, Extraktions- und Pflanzenschutzmitteln.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß sich elementarer gelber Phosphor nach dem erfindungsgemäßen Verfahren mit Alkylhalogeniden im Zweiphasensystem (organisches Lösemittel/wäßriges Alkalihydroxid) und ggf. in Anwesenheit eines (Phasen-Transfer-) Katalysators unter äußerst milden Bedingungen zu einem Produktgemisch umsetzen läßt, das als Hauptprodukt das Salz der entsprechenden Alkylphosphonigen Säure RP(:O)HOH enthält. Als weitere, technisch nutzbare phosphorhaltige Produkte werden Salze der Hypophosphorigen und der Phosphorigen Säure gefunden, neben dem ebenfalls wertvollen Salz der Dialkylphosphinsäure $R_2P(:O)OH$.

Daneben können geringe Mengen an Trialkylphosphanoxid $R_3P(:O)$, Dialkylphosphanoxid und nicht identifizierte Phosphorverbindungen entstehen, die auf übliche Weise aus dem Produktgemisch entfernt werden. Als Nebenprodukt entsteht ferner Wasserstoff, der problemlos aus dem Reaktionsgemisch abgetrennt werden kann.

Überraschenderweise entstehen nach dem erfindungsgemäßen Verfahren weder Phosphin (PH_3) noch Alkylphosphane (RPH_2, R_2PH) in nennenswerten Mengen. Durch Wahl geeigneter Reaktionsbedingungen - wie dem Hinzufügen geringer Anteile von Alkoholen zur org. Phase - wird die Bildung sämtlicher nicht identifizierter phosphorhaltiger Nebenprodukte zugunsten der drei Hauptprodukte, nämlich den Salzen der Alkylphosphonige Säure, der Hypohosphorigen Säure und der Phosphorigen Säure, auf ein überraschend geringes Maß von wenigen Mol% des eingesetzten gelben Phosphors minimiert.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann beispielsweise so ausgeführt werden, daß man das Lösungsmittel zusammen mit dem Phasen-Transfer-Katalysator vorlegt und ggf. über den Schmelzpunkt des gelben Phosphors hinaus erwärmt, dann den elementaren (gelben) Phosphor zufügt, das Gemisch unter starkem Rühren auf Temperaturen von beispielsweise -10 bis +30 °C abkühlt und anschließend das Alkylhalogenid zufügt.

BNSDOCID: <WO___9928326A2_!_>

Die Reaktion wird durch Zugabe von Alkalilauge gestartet. Nach Beendigung der Reaktion kann das Reaktionssystem beispielsweise mit Wasser verdünnt werden und anschließend werden die leichtflüchtigen Anteile (H_2, PH_3, RPH_2, R_2PH und überschüssiges Alkylhalogenid etc.) entfernt.

Man erhält hiernach ein wäßrig/organisches Zwei-Phasen-System, dessen Phasen getrennt werden. Die Inhaltsstoffe aus den Phasen werden analytisch bestimmt.

Die wäßrige Phase kann nach den bekannten Verfahren des Standes der Technik aufgearbeitet werden, um die reinen Säuren, wie beispielsweise Alkylphosphonige Säure zu gewinnen (etwa durch Ionenaustausch oder Destillation).

Bei der vorgenannten Reaktion können vorteilhafterweise auch Gemische von Alkali- und Erdalkalihydroxiden eingesetzt werden, um bei der Reaktion entstehendes Phosphit, beispielsweise als $Ca(HPO_3)$ abzutrennen.

Die Reaktionspartner können auch in anderer Reihenfolge zusammengegeben werden, beispielsweise dadurch, daß man diese kontinuierlich in dem oben definierten Molverhältnis in einen Reaktor (Druckrohr, Druckreaktor oder Kaskade) einträgt und nach Verweilzeiten von 0,5 bis 2 h aus dem Reaktor wieder ausschleust. Die nach der Phasentrennung erhaltene organische Phase, die noch die Hauptmenge des ggf. eingesetzten Phasen-Transfer-Katalysators enthält, wird zweckmäßigerweise recyclisiert.

Beispiel 1

In einem 5-Liter-Druckreaktor aus Edelstahl wurden 2 l Toluol und 25 g (0,05 Mol) Tributyl-hexadecylphosphoniumbromid vorgelegt und auf ca. 60 °C aufgeheizt. Es wurden 62 g (2 Mol) geschmolzener gelber Phosphor in den Reaktor eingetragen und dann unter starkem Rühren auf 0 °C abgekühlt. Anschließend wurden 151 g (3 Mol) Methylchlorid einkondensiert.

BNSDOCID: <WO___9928326A2_I_>

Bei 0 °C wurden innerhalb einer Stunde 600 g einer 56 %igen KOH-Lösung (6 Mol KOH) eingepumpt. Die Reaktionswärme wurde durch Kühlen des Reaktormantels abgeführt und die Temperatur im Reaktorinneren während der Zugabezeit auf 0 bis +2 °C gehalten. Nach einstündiger Nachreaktionszeit bei 0 °C wurde auf Raumtemperatur erwärmt und der gesamte Ansatz mit 1 l Wasser verdünnt.

Der Reaktor wurde über eine Verbrennung entspannt, wobei der entstandene Wasserstoff, überschüssiges Methylchlorid und Spuren von gasförmigen Phosphinen (PH_3, $MePH_2$) verbrannt wurden. Man erhielt als Rückstand zwei homogene flüssige Phasen, die keinen gelben Phosphor mehr enthielten. Die Phasen wurden separiert abgelassen und mittels ^{31}P-NMR-Spektroskopie analysiert.

	wäßrige Phase (Mol%Phosphor)
Trimethylphosphanoxid	2,3
Dimethylphosphinsäure K-Salz	0,5
Methylphosphonige Säure K-Salz	64,2
Phosphorige Säure K-Salz	15,8
Hypophosphorige Säure K-Salz	14,2
Nicht identifizierte Verbindungen	3,1

BNSDOCID: <WO___9928326A2_I_>

Beispiel 2

Es wurde vorgegangen wie in Beispiel 1, jedoch betrug die Reaktionstemperatur 25 °C.

Analyse:

	wäßrige Phase (Mol% Phosphor)
Trimethylphosphanoxid	2,5
Dimethylphosphinsäure K-Salz	18,0
Methylphosphonige Säure K-Salz	54,4
Phosphorige Säure K-Salz	13,3
Hypophosphorige Säure K-Salz	6,0
Nicht identifizierte Verbindungen	5,7

Beispiel 3

In einem 2-Liter-Rührkolben wurden 500 ml Diethylenglycoldiethylether, 13 g (0,026 Mol) Tributylhexadecylphosphoniumbromid und 93 g (1 Mol) n-Butylchlorid vorgelegt. Zu dieser Lösung wurde bei Raumtemperatur eine Lösung von 150 g NaOH (3,75 Mol) in 150 g Wasser zudosiert.

Zu dem kräftig gerührten Zweiphasengemisch tropfte man innerhalb von 1 Stunde bei 0 °C 15,5 g (0,5 Mol) geschmolzenen gelben Phosphor. Nach weiteren 3 h Reaktionszeit separierte man die beiden klaren Phasen und charakterisierte die entstandenen Reaktionsprodukte mittels ^{31}P-NMR-Spektroskopie:

	Wäßrige Phase (Mol% Phosphor)
Butylphosphonige Säure Na-Salz	41
Hypophosphorige Säure Na-Salz	3
Phosphorige Säure Na-Salz	56
Nicht identifizierte Verbindungen	< 0,5

BNSDOCID: <WO___9928326A2_I_>

Beispiel 4

In einem 5 L Edelstahl-Druckreaktor wurde eine Lösung von 26,1 (0.05 Mol) Tributylhexadecylphosphoniumbromid in 1000 mL Toluol vorgelegt und auf 60°C vorgeheizt. Nach Zugabe von 62 g (2 Mol) gelbem Phosphor wurde unter intensivem Rühren auf −10°C abgekühlt und dann 202 g (4 Mol) Methylchlorid einkondensiert. Danach wurde innerhalb 2 Stunden 400 g 50 Gew.-%ige wässrige Natronlauge zudosiert, wobei die Temperatur auf -10°C gehalten wurde. Innerhalb einer Stunde wurde 400 g Wasser zugegeben, danach eine weitere Stunde nachgerührt, auf Raumtemperatur erwärmt und anschließend der Reaktor über eine Verbrennung entspannt. Man erhielt zwei homogene flüssige Phasen, die getrennt und analysiert wurden.
Die wäßrige Phase (Auswaage: 920 g) enthielt 65,6 Mol% Methylphosphonige Säure, 14,9 Mol% Phosphorige Säure und 13,7 Mol% Hypophosphorige Säure sowie 2,8 Mol% Dimethylphosphinsäure in Form ihrer Natriumsalzesalze.

Beispiel 5

In einem 5 L Edelstahl-Druckreaktor wurde eine Lösung von 29 g (0.05 Mol) Tetraoctylphosphoniumbromid in 1000 mL Toluol vorgelegt und auf 60°C vorgeheizt. Nach Zugabe von 62 g (2 Mol) gelbem Phosphor wurde unter intensivem Rühren auf −10°C abgekühlt und dann 202 g (4 Mol) Methylchlorid einkondensiert. Danach wurde auf 20°C erwärmt und innerhalb von 2 Stunden 400 g 50 Gew.-%ige wässrige Natronlauge zudosiert, wobei die Temperatur auf 20°C gehalten wurde. Innerhalb einer Stunde wurde 400 g Wasser zugegeben, danach eine weitere Stunde nachgerührt, auf Raumtemperatur erwärmt und anschließend der Reaktor über eine Verbrennung entspannt. Man erhielt zwei homogene flüssige Phasen, die getrennt und analysiert wurden.
Die wäßrige Phase (Auswaage: 940 g) enthielt 51,2 Mol% Methylphosphonige Säure, 24,7 Mol% Phosphorige Säure und 18,5 Mol% Hypophosphorige Säure sowie 2,6 Mol% Dimethylphosphinsäure in Form ihrer Natriumsalze.

Aus den in den Beispielen 1 bis 5 hergestellten Salzen lassen sich in bekannter Weise die Säuren, beispielsweise durch Ionenaustausch herstellen.

BNSDOCID: <WO___9928326A2_I_>

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Alkali- und/oder Erdalkalisalzen von Alkylphosphonigen Säuren und Dialkylphosphinsäuren aus elementarem gelbem Phosphor und Alkylhalogeniden, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktion in Gegenwart von wäßrigem Alkali- oder Erdalkalihydroxid oder Gemischen davon erfolgt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktion in einem Zwei-Phasen-System aus wäßrigem Alkali- oder Erdalkalihydroxid oder Gemischen davon und einem organischen Lösungsmittel durchgeführt wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß als Alkylhalogenide Methylchlorid oder Methylbromid eingesetzt werden.

4. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß als organische Lösungsmittel geradkettige oder verzweigte Alkane, alkylsubstituierte aromatische Lösungsmittel, mit Wasser nicht oder nur teilweise mischbare Alkohole oder Ether, allein oder in Kombination miteinander, verwendet werden.

5. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß als organisches Lösungsmittel Toluol, allein oder in Kombination mit Alkoholen, verwendet wird.

BNSDOCID: <WO___9928326A2_I_>

6. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktion in Anwesenheit eines Phasen-Transfer-Katalysators durchgeführt wird.

7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei dem Phasen-Transfer-Katalysator um Tetraalkylphosphoniumhalogenide, Triphenylalkylphosphoniumhalogenide oder Tetraorganylammoniumhalogenide handelt.

8. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperatur bei der Reaktion -20 bis +60 °C beträgt.

9. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperatur 0 bis 30 °C beträgt.

10. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktion unter einem Druck von 0 bis 10 bar durchgeführt wird.

11. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß man den gelben Phosphor in einem Lösungsmittel oder einem Lösungsmittelgemisch suspendiert und dann mit einem Alkylhalogenid und einer Verbindung der Formel MOH oder $M'(OH)_2$ oder Gemischen davon, in denen M ein Alkalimetall und M' ein Erdalkalimetall bedeutet, umsetzt.

12. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß der gelbe Phosphor und das Alkylhalogenid im molaren Verhältnis von 1:1 bis 1:3 miteinander umgesetzt werden, wobei das molare Verhältnis von gelbem Phosphor zur Verbindung der Formel MOH oder $M'(OH)_2$ 1:1 bis 1:5 beträgt. .

13. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß das nach der Umsetzung erhaltene Zwei-Phasen-System separiert und weiterverarbeitet wird.

BNSDOCID: <WO___9928326A2_I_>

14. Verwendung der nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 13 hergestellten Alkali- und/oder Erdalkalisalze von Alkylphosphonigen Säuren und Dialkylphosphinsäuren zur Herstellung von Flammschutzmitteln, Extraktions- und Pflanzenschutzmitteln.

PCT WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 6 :		(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: **WO 99/28326**
C07F 9/00, 9/30, 9/38	**A3**	(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 10. Juni 1999 (10.06.99)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP98/07363

(22) Internationales Anmeldedatum: 17. November 1998 (17.11.98)

(30) Prioritätsdaten:
197 52 736.1 28. November 1997 (28.11.97) DE
198 51 730.0 10. November 1998 (10.11.98) DE

(71) Anmelder: CLARIANT GMBH [DE/DE]; Brüningstrasse 50, D–65929 Frankfurt am Main (DE).

(72) Erfinder: WEFERLING, Norbert; Schaesbergstrasse 13, D–50354 Hürth (DE). STELZER, Othmar; Auf der Kante 67, D–42349 Wuppertal (DE). KOLBE, Günter; Poststrasse 33, D–50169 Kerpen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten: AU, BR, CA, CN, JP, KR, MX, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

Veröffentlicht
Mit internationalem Recherchenbericht.

(88) Veröffentlichungsdatum des internationalen Recherchenberichts: 14. Oktober 1999 (14.10.99)

(54) Title: METHOD FOR ALKYLATING ELEMENTAL PHOSPHOR

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR ALKYLIERUNG VON ELEMENTAREM PHOSPHOR

(57) Abstract

The invention relates to a method for producing alkali and/or alkaline–earth salts of alkylphosphonous acids and dialkylphosphinic acids from elemental yellow phosphor and alkyl halides, characterised in that the reaction takes place in the presence of aqueous alkali or alkaline–earth hydroxide or mixtures thereof. The invention also relates to the use of the compounds obtained according to the inventive method for producing flameproofing agents, extracting agents and plant protection agents.

(57) Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Alkali– und/oder Erdalkalisalzen von Alkylphosphonigen Säuren und Dialkylphosphinsäuren aus elementarem gelbem Phosphor und Alkylhalogeniden, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktion in Gegenwart von wäßrigem Alkali– oder Erdalkalihydroxid oder Gemischen davon erfolgt. Die Erfindung betrifft ebenfalls die Verwendung der nach dem erfindungsgemässen Verfahren hergestellten Verbindungen zur Herstellung von Flammschutzmitteln, Extraktions– und Pflanzenschutzmitteln.

ENSDOCID: <WO 9928326A3 I

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland			TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko		
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CM	Kamerun			PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

3NSDOCID: <WO___9928326A3_I_>

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

national Application No
PCT/EP 98/07363

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C07F9/00 C07F9/30 C07F9/38

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 6 C07F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 113, no. 21, 19 November 1990 Columbus, Ohio, US; abstract no. 191481s, KUDRYAVTSEVA, L.I.: "Alkylation ofphosphorus iodides. V. Preparative method for dialkylphosphinic acids" page 738; column 1; XP002900415 see abstract & ZH. OBSHCH. KHIM., vol. 60, no. 4, 1990, pages 833-837, --- -/--	1-14

[X] Further documents are listed in the continuation of box C.

[X] Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
12 March 1999	01 07 1999

Name and mailing address of the ISA	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	WENIGER

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 98/07363

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 113, no. 5, 30 July 1990 Columbus, Ohio, US; abstract no. 40845n, KUDRYAVTSEVA, L.I.: "Alkylation of phosphorus iodides. IV. Reactions of alkyl iodides with phosphorus and iodine mixtures" page 635; column 2; XP002900416 see abstract & ZH. OBSHCH. KHIM., vol. 60, no. 1, 1990, pages 74-79, ---	1-14
A	BOYD, E.A. ET AL.: "Synthesis of alkyl phosphinic acids from silyl phosphonites and alkyl halides" TETRAHEDRON LETTERS, vol. 35, no. 24, 9 May 1994, pages 4223-4226, XP002900417 see the whole document ---	1-14
A	DE 196 04 195 C (HOECHST AG) 17 April 1997 see the whole document -----	1-14

1

BNSDOCID: <WO___9928326A3_I_>

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

national Application No
PCT/EP 98/07363

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 19604195 C	17-04-1997	BR 9700883 A	27-10-1998
		CN 1165145 A	19-11-1997
		EP 0789027 A	13-08-1997
		JP 9309891 A	02-12-1997
		US 5734072 A	31-03-1998

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 1992)

BNSDOCID: <WO___9928326A3_I_>

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Ir. ationales Aktenzeichen
PCT/EP 98/07363

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 C07F9/00 C07F9/30 C07F9/38

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 6 C07F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 113, no. 21, 19. November 1990 Columbus, Ohio, US; abstract no. 191481s, KUDRYAVTSEVA, L.I.: "Alkylation ofphosphorus iodides. V. Preparative method for dialkylphosphinic acids" Seite 738; Spalte 1; XP002900415 siehe Zusammenfassung & ZH. OBSHCH. KHIM., Bd. 60, Nr. 4, 1990, Seiten 833-837, --- -/--	1-14

[X] Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

[X] Siehe Anhang Patentfamilie

° Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Rechercheribericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Rechercheribericht
12. März 1999	01. 07. 1999

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde	Bevollmächtigter Bediensteter
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	WENIGER

Formblatt PCT/ISA/210 (Blatt 2) (Juli 1992)

BNSDOCID: <WO___9928326A3_I_>

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

I. nationales Aktenzeichen
PCT/EP 98/07363

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 113, no. 5, 30. Juli 1990 Columbus, Ohio, US; abstract no. 40845n, KUDRYAVTSEVA, L.I.: "Alkylation of phosphorus iodides. IV. Reactions of alkyl iodides with phosphorus and iodine mixtures" Seite 635; Spalte 2; XP002900416 siehe Zusammenfassung & ZH. OBSHCH. KHIM., Bd. 60, Nr. 1, 1990, Seiten 74-79, ---	1-14
A	BOYD, E.A. ET AL.: "Synthesis of alkyl phosphinic acids from silyl phosphonites and alkyl halides" TETRAHEDRON LETTERS, Bd. 35, Nr. 24, 9. Mai 1994, Seiten 4223-4226, XP002900417 siehe das ganze Dokument ---	1-14
A	DE 196 04 195 C (HOECHST AG) 17. April 1997 siehe das ganze Dokument -----	1-14

1

ANHANG

zum internationalen Recherchenbericht über die internationale Patentanmeldung Nr.

ANNEX

to the International Search Report to the International Patent Application No.

ANNEXE

au rapport de recherche international relatif à la demande de brevet international n°

PCT/EP 98/07363 SAE 219297

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten internationalen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben. Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

This Annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The Office is in no way liable for these particulars which are given merely for the purpose of information.

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents de brevets cités dans le rapport de recherche international visée ci-dessus. Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsibilité de l'Office.

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument Patent document cited in search report Document de brevet cité dans le rapport de recherche	Datum der Veröffentlichung Publication date Date de publication	Mitglied(er) der Patentfamilie Patent family member(s) Membre(s) de la famille de brevets	Datum der Veröffentlichung Publication date Date de publication
DE C1 19604195	17-04-97	BR A 9700883 CN A 1165145 EP A1 789027 JP A2 9309891 US A 5734072	27-10-98 19-11-97 13-08-97 02-12-97 31-03-98

3NSDOCID: <WO___9928326A3_I_>